

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000437

International filing date: 07 January 2005 (07.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US
Number: 60/565,842
Filing date: 28 April 2004 (28.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15.04.2005

PA 1286372

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

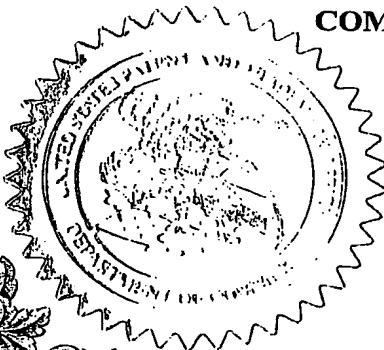
February 25, 2005

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 60/565,842

FILING DATE: April 28, 2004

**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



Trudie Wallace
TRUDIE WALLACE
Certifying Officer

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number 252514US90PROV

INVENTOR(S)/APPLICANT(S)

LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
HIRAYAMA	Katsuhisa		Oyama, Japan

☐ Additional inventors are named on separately numbered sheets attached hereto.

TITLE OF THE INVENTION (500 CHARACTERS MAX)

METHOD FOR DEGREASING HARD ALUMINUM FOIL, HARD ALUMINUM FOIL ELECTRODE MATERIAL AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING THE SAME

CORRESPONDENCE ADDRESS

Customer Number
22850

Phone: (703) 413-3000

Fax: (703) 413-2220

ENCLOSED APPLICATION PARTS

- ☒ Specification Number of Pages: 11 ☐ CD(s), Number
☒ Drawing(s) Number of Sheets: 1 ☒ Other (specify): White Advance Serial Number Card
☒ Application Data Sheet

METHOD OF PAYMENT

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
☐ A check or money order is enclosed to cover the Provisional Filing Fees
☒ Credit card payment form is attached to cover the Provisional Filing Fees in the amount of \$160.00
☐ The Director is hereby authorized to charge filing fees and credit any overpayment to Deposit Account Number 15-0030

PROVISIONAL \$160.00
FILING FEE
AMOUNT

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☒ No.

☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully Submitted,

4/28, '04
DATE

Masayasu Mori

Registration No. 47,301

H:\25PROV\252514\PROV_CVR.DOC

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

【書類名】明細書

【発明の名称】 アルミニウム硬箔の脱脂方法およびアルミニウム硬箔ならびにアルミニウム硬箔電極材、それを用いたリチウムイオン二次電池

【技術分野】

【0001】

この発明は、アルミニウム硬箔、例えばリチウムイオン二次電池の正極材として用いられるアルミニウム硬箔の脱脂方法に関し、さらにこの方法により脱脂されたアルミニウム硬箔、この硬箔に電極活物質を塗布したアルミニウム硬箔電極材、それを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

なお、この明細書において、「アルミニウム」の語はアルミニウムおよびその合金を含む意味で用いる。

【背景技術】

【0003】

上記のようなリチウムイオン二次電池の正極材は、 LiCoO_2 等の活材物質とカーボン等の導電材とPVD等の結着材とをペースト状に混練したのち、これを $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度のアルミニウム硬箔の片面または両面に $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の厚みに塗布し、次いで乾燥、プレス、スリット、裁断の各工程を順次的に実施することにより製作される。ペーストは、例えば図1に示すようにアルミニウム硬箔(1)の圧延方向(長手方向)に沿って間欠的に塗布され、塗工部(2)と未塗工部(符号なし)とが交互に形成される。

【0004】

このような正極材において、アルミニウム硬箔(1)表面に圧延に用いた潤滑油が残留していると、塗工部(2)の境界部(2a)が両端で湾曲したり(図2)、縁部(2b)が盛り上がる(図3)といった塗工むらが生じ、ひいては電池性能を低下させるという問題が生じる。従って、電極用基材として用いられるアルミニウム硬箔は、表面の残油量の少ないものが要求される。

【0005】

一般に、アルミニウム箔またはアルミニウム板の脱脂方法に関しては、有機系溶剤、酸、アルカリ等の洗浄液による洗浄が知られている(特許文献1、2、3)。

【0006】

また、アルミニウム箔を焼鈍することによって脱脂する方法も知られている。

【特許文献1】特開平5-200406号公報

【特許文献2】特開平11-87189号公報

【特許文献3】特開平11-229100号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、洗浄による脱脂は手間がかかり、箔表面に洗浄液が残留するとペーストの塗布性および密着性を低下させるおそれがある。また、焼鈍による脱脂では、硬箔が軟化してリチウムイオン二次電池の正極材として必要な強度を維持することができないという問題点がある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

この発明は、このような技術的背景に鑑みてなされたものであって、簡単な工程で実施でき、強度を低下させずに脱脂できるアルミニウム硬箔の脱脂方法の提供を目的とする。

【0009】

前記目的を達成するために、本発明のアルミニウム硬箔の製造方法は、下記(1)～(3)に記載の構成を有する。

(1) 箔圧延後のアルミニウム箔に、80～160℃で1時間以上保持する低温熱処理を施すことにより脱脂することを特徴とするアルミニウム硬箔の脱脂方法。

(2) 低温熱処理は、箔をコイルに巻いた状態でバッチ処理する前項(1)に記載のアルミニウム硬箔の脱脂方法。

(3) アルミニウム箔の箔厚が4～50μmである前項(1)または(2)に記載のアルミニウム硬箔の脱脂方法。

【0010】

本発明のアルミニウム硬箔は、下記(4)～(6)に記載の構成を有する。

(4) 前項(1)～(2)のいずれか1項の方法により脱脂されたことを特徴とするアルミニウム硬箔。

(5) 箔表面は、25℃における表面張力が0.41N/mのぬれ性試験液によって測定された接触角が45°未満となされている前項(4)に記載のアルミニウム硬箔。

(6) アルミニウム硬箔は電池電極用基材である前項(4)または(5)に記載のアルミニウム硬箔。

【0011】

本発明のアルミニウム硬箔電極材は下記(7)(8)に記載の構成を有する。

【0012】

(7) 前項(6)に記載のアルミニウム硬箔を電極用基材とし、この電極用基材上に電極活物質を含む電極材料を塗布してなることを特徴とするアルミニウム硬箔電極材。

【0013】

(8) 電極活物質を含む電極材料が、リチウムイオン二次電池の正極材料である前項(7)に記載のアルミニウム硬箔電極材。

【0014】

本発明のリチウムイオン二次電池は下記(9)に記載の構成を有する。

(9) 電極用基材または電極材として、前項(6)に記載のアルミニウム硬箔、または前項(7)または(8)に記載のアルミニウム硬箔電極材を用いてなることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の効果】

【0015】

(1)の発明にかかるアルミニウム硬箔の脱脂方法によれば、箔圧延によって得た強度を低下させることなく脱脂でき、コーティング材の塗工性および密着性を向上させることができる。また、熱処理のみであるから作業が簡単である。

【0016】

(2)の発明によれば、効率良く低温熱処理を行える。

【0017】

(3)の発明によれば、リチウムイオン二次電池等の電極用基材に適したアルミニウム硬箔を製造できる。

【0018】

(4)の発明にかかるアルミニウム硬箔は、箔圧延によって得た強度を維持しつつ箔表

面が脱脂され、コーティング材の塗工性および密着性に優れたアルミニウム硬箔である。

【0019】

(5)の発明にかかるアルミニウム硬箔は、特に塗工性および密着性に優れている。

【0020】

(6)の発明にかかるアルミニウム硬箔は、電極活物質の塗工時に高いロールプレス圧を付与しても伸びにくいため電池電極用基材として好適である。

【0021】

(7)の発明にかかるアルミニウム硬箔電極材は、表面が十分に脱脂されているため、電極活物質を含む電極材料の塗工性および密着性が良好である。

【0022】

(8)の発明にかかるアルミニウム硬箔電極材は、リチウムイオン二次電池用正極材となし得る。

【0023】

(9)の発明にかかるリチウムイオン二次電池は、電極材において電極用基材への電極材料の塗工性および密着性が達成されるため、高い電池容量が得られるとともに、充放電に対しても高い容量安定性が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明は、箔圧延後のアルミニウム硬箔に低温熱処理を施すことによって箔を軟化させることなく脱脂して箔表面のぬれ性を改善し、電極材料等のコーティング材の塗工性を高め得るものである。また、洗浄液を用いないため、処理が簡単であるとともに、洗浄液の残留によって塗工性やコーティング材の密着性を低下させるおそれもない。

【0025】

低温熱処理は、80～160℃で1時間以上保持することにより行う。処理温度が80℃未満では長時間をかけても脱脂効果に乏しく、160℃を超えると箔が軟化し、箔圧延によって得た強度が低下するためである。処理時間は1時間未満では脱脂効果に乏しいため、1時間以上とする。本発明は低温熱処理であるから長時間保持しても材料強度が低下するおそれはなく、処理時間の上限に制限はない。ただし、100時間を超える長時間処理を施しても脱脂効果が飽和してそれ以上の効果が得られない。このため、処理時間は処

理効率の点で100時間以下が好ましい。油分は処理温度が高いほど短時間で脱脂され、また箔の化学組成によって熱影響が異なるため、これらに応じて適宜処理条件を設定すれば良い。例えば、JIS A1000系では80～120℃で1～50時間が好ましく、JIS A3000系では80～130℃で1～50時間が好ましい。

【0026】

本発明における脱脂とは、油分が蒸発して除去されることのみならず、油分が熱処理によって分解または変化して表面張力が低下した状態をも含むものである。従って、脱脂の度合いは、残油量あるいは油分の分解物または変化物の残留量ではなく、コーティング材の塗工性の良否、即ち箔表面のぬれ性によって判断される。前記ぬれ性は、25℃における表面張力が0.41N/mのぬれ性試験液によって測定された接触角によって定義される。本発明のアルミニウム硬箔は、箔用途や前記ぬれ性試験液による接触角を限定するものではないが、リチウムイオン二次電池の電極用基材として用いる場合は、コーティング材の塗工性を確保するために前記接触角が45°未満となされたものを用いることが好ましく、特に40°以下が好ましい。また、上述したぬれ性試験液として、N-メチル-2-ピロリドンを例示できる。

【0027】

本発明は、上述した以外のぬれ性試験やそのようなぬれ性試験で規定されたアルミニウム硬箔を排除するものではない。例えば、表面張力の異なる試験液によって測定された接触角が45°以上である場合や、接触角以外の方法でぬれ性が規定された場合であっても、本発明と同等のぬれ性を有するものは本発明に含まれる。

【0028】

前記低温熱処理は、洗浄液による脱脂のように箔を巻き戻す必要がないため、箔をコイルに巻いた状態でバッチ処理することができ、簡単な装置と処理で脱脂処理を行うことができる。また、同時に多くのアルミニウム硬箔の熱処理を行うことができ、処理効率が良い。ただし、本発明は、箔を巻き戻しながら連続的に低温熱処理することを排除するものではない。

【0029】

アルミニウム硬箔の化学組成は特に限定されることはなく、例えばJIS A1085、A1N30等の1000系合金（純アルミニウム系）、A3003、A3004等の3

000系合金（Al-Mn系）、A8079、A8021等の8000系合金（Al-Fe系）等の各種のものを用いれば良い。これらのアルミニウム硬箔は後述のリチウムイオン二次電池の電極用基材として用いられる材料合金である。

【0030】

本発明の方法は、対象とする硬箔の厚さを限定するものではないが、厚さが4～50 μ mの箔への適用を推奨できる。この範囲の厚さの箔はリチウムイオン二次電池の電極材の電極用基材として好適に用いることができ、本発明の適用意義が大きいためである。特に好ましい箔厚は10～30 μ mである。

【0031】

上述した低温熱処理に供するアルミニウム箔は、常法に従い熱間圧延、冷間圧延、箔圧延の順次的実施によって製造すれば良い。また、低温熱処理は、アルミニウム箔が箔圧延時の加工硬化によって得た強度を保持している状態で行えば良く、箔圧延直後に連続して行うことも、箔圧延後に時間を隔てて行うこともできる。

【0032】

こうして脱脂したアルミニウム硬箔は、例えばリチウムイオン二次電池等の電極材の正極用基材や負極用基材として用いられる。例えば、電極活物質と導電材と結着材とをペースト状に混練して電極材料とし、この電極材料を前記アルミニウム硬箔の片面または両面に100～200 μ m程度の厚みにコーティングし、次いで乾燥、ロールプレス、溶剤を飛ばすための乾燥、スリット、裁断の各工程を順次的に実施して電極材が作製される。この一連の工程において、基材が軟質箔であるとロールプレス時に箔が伸びて電極活物質が剥離してしまい、電池集電体の役目を果たさない。また、電池容量を上げるためには活物質量を多くする必要があり、ロールプレス圧を上げる必要が生じる。このため、箔は高いロールプレス圧を付与しても伸びにくいことが好ましい。以上の理由により、電池電極用基材には伸びにくい硬箔を用いる必要がある。

【0033】

本発明のアルミニウム硬箔は、低温熱処理が施されて塗工性が改善されているから、コーティング工程における塗工むらの発生や活物質の厚みのばらつきを防止できるとともに、高いロールプレス圧を付与しても箔が伸びにくく活物質が剥離しにくい。ひいては電池容量の向上および充放電に対する容量安定性の向上に寄与する。また、洗浄液等の処理液

を用いない単なる熱処理であるから、処理液の残留による影響もない。

【実施例】

【0034】

本発明は、以下の実施例に限定されない。

【0035】

JIS A1085およびA3003を用い、定法により鋳塊に熱間圧延、冷間圧延、箔圧延を経て、厚さ15 μ mのアルミニウム硬箔を製作した。箔圧延によって得られたアルミニウム硬箔はH18材に相当するものである。なお、前記冷間圧延および箔圧延においては、圧延油としてケロシン系油で蒸留終点温度が300℃以下のものを用いた。

【0036】

これらのアルミニウム箔に対し、表1(A1085)および表2(A3003)に示す温度および時間の熱処理を施した。熱処理は、いずれもコイルの状態でバッチ処理するものとした。

【0037】

得られた箔アルミニウム硬箔について、下記のぬれ性試験によって箔表面の脱脂の度合いを評価するとともに、常法により耐力、引張強度、伸びの機械的性質を測定した。これらの結果を表1および表2に併せて示す。

【0038】

【ぬれ性試験】

試験液：N-メチル-2-ピロリドン（25℃における表面張力が0.41N/m）0.005ccを注射器により箔表面に滴下し、液滴の接触角を接触角測定器を用いて測定した。試験液の滴下は、垂直方向に配置した注射器の先端に対して水平に配置した箔を下方から近接させ（箔を下方から上昇させ）、注射器に接触させることなく注射器から排出された試験液の液端が触れたら停止し、約0.5秒後に箔を下降させることにより行う。このように液滴接触後約0.5秒間静止することにより、注射器内部への試験液の残留が防がれ、箔表面に正確な量の液滴を滴下して接触角の測定を正確に行うことができる。

【0039】

【表1】

試験No.	熱処理条件 °C×時間	ぬれ性(脱脂)		機 械 的 性 質				
		接触角 (°)	評価 * 1	耐力 (N/mm ²)	引張強度 (N/mm ²)	伸 び (%)	評価 * 2	
比較例	1	H18(熱処理なし)	47	×	157	181	2.8	◎
	2	60°C×12時間	47	×	158	183	2.8	◎
	3	80°C×0.5時間	47	×	158	183	2.8	◎
実 施 例	1	80°C×24時間	45	○	158	183	2.8	◎
	2	80°C×48時間	43	◎	158	183	2.8	◎
	3	100°C×20時間	45	○	156	180	3.2	◎
	4	100°C×30時間	43	◎	156	180	3.2	◎
	5	120°C×30時間	35	◎	153	175	3.1	◎
	6	120°C×1時間	40	◎	153	175	3.1	◎
	7	130°C×1時間	38	◎	151	172	2.9	○
	8	140°C×1時間	36	◎	149	169	2.6	○
	9	150°C×1時間	31	◎	147	163	2.3	○
	10	160°C×1時間	32	◎	141	160	2.4	○
比較例	4	180°C×1時間	18	◎	135	149	2.5	×
	5	200°C×1時間	0	◎	125	137	2.4	×
	6	250°C×1時間	0	◎	106	110	4.8	×
	7	300°C×1時間	0	◎	32	64	4.4	×

*1 ◎: 45°未満、○: 脱脂されたが45°以上、x: 脱脂されない(接触角変化なし)

*2 ◎: 向上乃至殆ど低下なし、○: 僅かに低下したが許容範囲内、x: 低下した

【0040】

【表2】

試験No.	熱処理条件 °C×時間	ぬれ性(脱脂)		機 械 的 性 質			
		接触角 (°)	評価 *1	耐力 (N/mm ²)	引張強度 (N/mm ²)	伸び (%)	評価 *2
比較例	11 H18(熱処理なし)	46	x	255	282	2.4	◎
	12 60°C×12時間	46	x	262	282	2.4	◎
	13 80°C×0.5時間	46	x	263	285	2.0	◎
実 施 例	11 80°C×24時間	45	O	263	285	2.0	◎
	12 80°C×48時間	43	◎	263	285	2.0	◎
	13 100°C×1時間	43	◎	268	285	1.5	◎
	14 100°C×20時間	40	◎	268	285	1.5	◎
	15 100°C×30時間	37	◎	268	285	1.5	◎
	16 120°C×1時間	42	◎	253	288	1.6	◎
	17 120°C×30時間	35	◎	253	288	1.6	◎
	18 130°C×1時間	42	◎	257	281	1.4	◎
	19 140°C×1時間	41	◎	258	275	1.3	O
	20 150°C×20時間	35	◎	258	275	1.3	O
	21 160°C×1時間	37	◎	255	273	1.3	O
	14 180°C×1時間	20	◎	242	248	1.8	x
	15 200°C×1時間	0	◎	228	222	1.3	x
	16 250°C×1時間	0	◎	170	160	1.6	x
比較例	17 300°C×1時間	0	◎	140	111	4.0	x

*1 ◎:45°未満、O:脱脂されたが45°以上、x:脱脂されない(接触角変化なし)

*2 ◎:向上乃至殆ど低下なし、O:僅かに低下したが許容範囲内、x:低下した

【0041】

表1および表2に示すように、所定条件で低温熱処理することによって、熱処理をしな

い比較例1, 11と比較して、機械的性質を低下させることなく脱脂することができた。一方、80℃未満または1時間未満の加熱処理では脱脂されなかった。また、160℃を超える温度で熱処理した比較例4～7, 14～17では、脱脂されたものの機械的性質が低下した。

【0042】

さらに、各アルミニウム硬箔を電極用基材とするリチウムイオン二次電池の正極材（電極材）を製作した。

【0043】

まず、 LiCoO_2 等の活物質とカーボン等の導電材とPVD等の結着材とをペースト状に混練して正極材料（電極材料）を作った。そして、この正極材料を上記アルミニウム硬箔の両面に100 μm の厚みにコーティングした。コーティングは、図1に示すように、箔の圧延方向（長手方向）に沿って塗工部(2)と未塗工部とを交互に形成するものとした。

【0044】

コーティング後、200℃×30分乾燥した。乾燥後、塗工部(2)を観察したところ、各実施例では図2、3に示すような境界部(2a)の湾曲や縁部(2b)の盛り上がりは認められなかった。一方、比較例1～3および比較例11～13の脱脂が不十分であった箔においては湾曲や盛り上がりが認められた。

【0045】

さらに、実施例1～21のアルミニウム硬箔に対し、プレス、スリット、裁断の各工程を実施してリチウムイオン二次電池の正極材を得た。そして、これらの正極材と、リチウム箔の負極と、炭酸プロピレン(PC)と炭酸ジメチル(DMC)を体積比で1:2の割合で混合した非水系電解液に LiPF_6 を1モル/リットルの濃度で溶解したものを電解液として用い、アルミニウムラミネート袋を外装袋とした非水系二次電池（以下、ラミ袋電池と記載）を組み立てた。

【0046】

得られたラミ袋電池に対し、充放電サイクル試験を実施した。試験の条件として、充放電レート1C（クーロン）、電圧範囲3.1～4.3Vに設定し、30サイクル充放電を繰り返したところ、容量変化は見られず、良好なサイクル特性が確認された。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】 アルミニウム硬箔にペーストを塗工した状態を示す模式図である。

【図2】 脱脂が不十分なアルミニウム硬箔にペーストを塗工した状態を示す模式図である。

【図3】 図2のIII－III線断面図である。

【符号の説明】

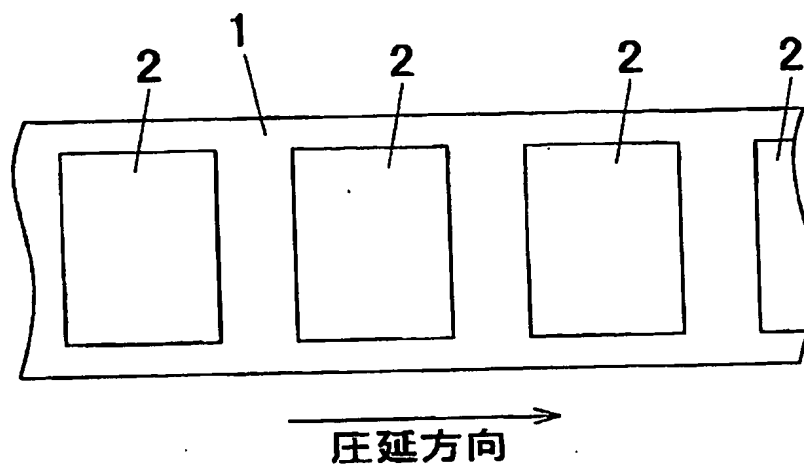
【0048】

1…アルミニウム硬箔

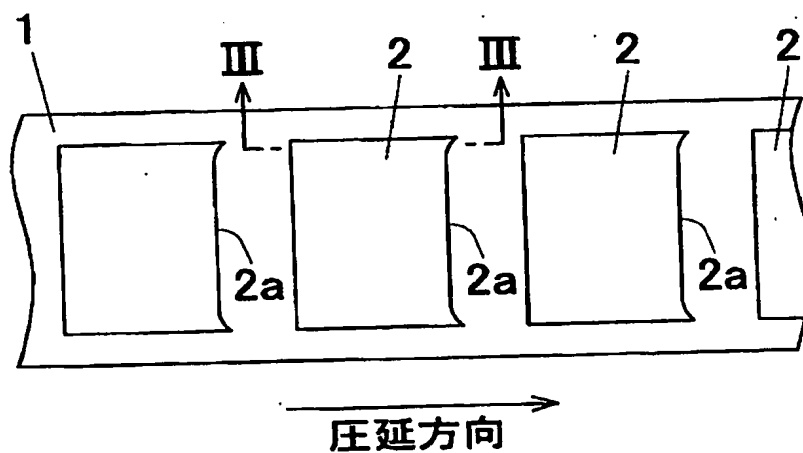
2…塗工部

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【図 3】

